

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214291

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P K G	8830-4 J		
C 0 8 G 59/40	N J E	8416-4 J		
73/10	N T F	9285-4 J		
C 0 8 L 63/00	N K A	8830-4 J		
C 0 9 D 163/00	P J X	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-42226

(22)出願日 平成4年(1992)1月31日

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター  
東京都港区麻布台2丁目3番22号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社  
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72)発明者 田中 祐二

埼玉県大宮市島町702番地の12 ライオン  
ズガーデン東大宮壱番館419号

(72)発明者 岩船 聖敏

埼玉県幸手市権現堂1134-2

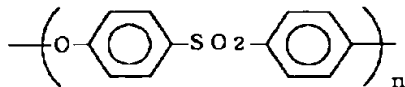
(74)代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

(54)【発明の名称】 コーティング樹脂組成物及びその製造法

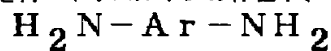
(57)【要約】 (修正有)

【目的】耐熱・耐食性、接着性等に優れたコーティング樹脂組成物とその製造法を提供する。

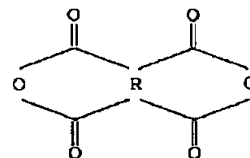
【構成】①芳香族ポリイミド(以下、ポリイミド)と芳香族ポリスルホン(以下、ポリスルホン)の緊密混合樹脂組成物に、エポキシ樹脂(以下、エポキシ)とイミダゾール系化合物(以下、硬化剤)を混合した樹脂組成物、②有機溶媒中、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸とポリスルホンの均一分散状態に、エポキシと硬化剤を混合するか、③有機溶媒中、



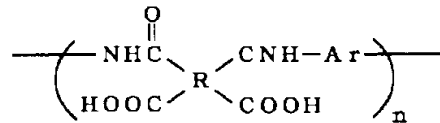
の繰返単位を持つポリスルホンの存在下、



(Ar: 芳香族基)のジアミンと



(R: 単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基が直接又は架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれる基)のテトラカルボン酸二無水物を超音波照射下で反応させて得られるポリイミドの前駆体である



のポリアミド酸に、エポキシと硬化剤を混合して、樹脂組成物を製造する。

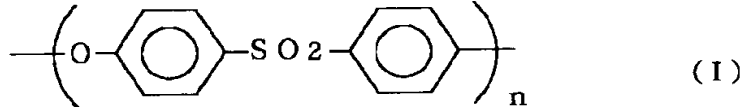
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリイミド90～30wt%に芳香族ポリスルホン10～70wt%が緊密に混合された樹脂組成物に、エポキシ樹脂を10～50wt%混合し、さらにイミダゾール系化合物をエポキシ樹脂の重量に対し5～30wt%混合してなるコーティング樹脂組成物。

【請求項2】 有機溶媒中で、芳香族ポリアミド酸と芳香族ポリスルホンが均一に分散された状態において、エポキシ樹脂と硬化剤としてのイミダゾール系化合物を混合することを特徴とするコーティング樹脂組成物の製造法。

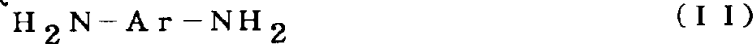
【請求項3】 有機溶媒中で、一般式

【化1】



で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリスルホンの存在下において、一般式

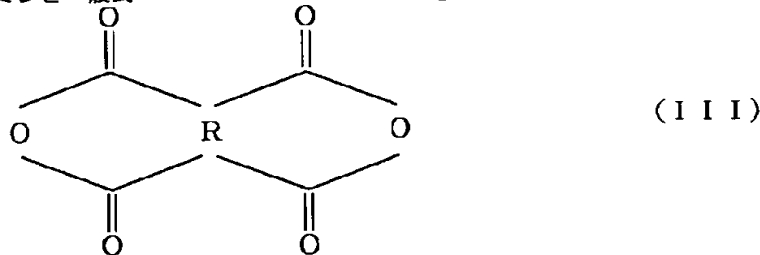
【化2】



(式中、Arは2価の芳香族基である。)

で表される芳香族ジアミンと一般式

【化3】

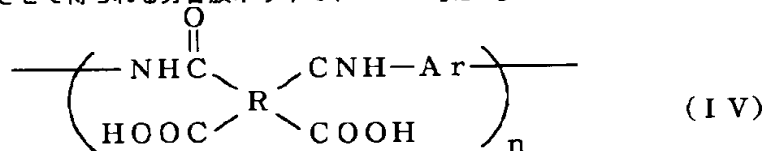


(式中、Rは単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれる4価の基であり、Arは2価の芳香族基である。)

で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物とを超音波を照射させながら反応させて得られる芳香族ポリイミド

の前駆体である一般式

【化4】



(式中、Arは2価の芳香族基である。)

で表される芳香族ポリアミド酸に、エポキシ樹脂及びイミダゾール系化合物を混合することを特徴とするコーティング樹脂組成物の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐食性、耐スチーム性、接着性、機械的強度等に優れた、芳香族ポリイミド、芳香族ポリスルホン、エポキシ樹脂及びその硬化剤からなる、コーティング用の樹脂組成物（以下、コーティング樹脂組成物という）及びその製造法に関する。

る。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】石油精製や石油化学等のプラントにおいては、各所に様々な防食対策が講じられている。例えば、原油の常圧蒸留塔等では、含有されている塩分、硫黄分、あるいは有機酸による腐食が起きることは良く知られており、この防食対策として、アンモニアやアミン等の注入が行われている。しかし、この対策では、塔頂部等に使用される炭素鋼を完全に腐食から守ることはできない。

【0003】このような部分にチタンを溶射ライニングするといった対策も行われる場合があるが、コストが高いばかりか、チタンの溶射膜が多孔質であり、必ずしも好ましい対策とはいえない。

【0004】また、従来から、このような部分に有機材料をコートして防食するという対策も行われており、この有機材料として、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂が良く使われている。しかし、これらのポリマーは、耐熱温度が低い、たとえばガラス繊維、無機粉体（シリカ、アルミナ、カーボンブラック等）、その他の耐熱温度の高い適宜のフィラーを混合したとしても、200℃ものプラントの運転環境下では使用することはできない。

【0005】このような樹脂に代えて耐熱性に優れたフッ素系ポリマー、例えばテフロン等を使用することもあるが、このようなポリマーは、価格が高いことと、接着性、作業性に劣ることから、特殊な場合のみに適用されているに過ぎない。

【0006】これに対し、近年急速に開発が進んでいる高性能高分子のなかで、300℃近い耐熱性を有する上、価格も比較的安価なものが数多く提案されている。従って、このような高性能高分子を主成物とする有機材料であれば、上記したような耐熱性及び価格の問題は解決できる。

【0007】このような高性能高分子の中から、腐食に耐え得る機能を有するポリマーとして複素環を含む芳香族系高分子を選択すれば、高温腐食環境下で実用に充分耐え得るコーティング材となることが考えられる。そこで、各種芳香族系高分子の物性評価を行ったところ、芳香族ポリイミドが有望であることが分かった。

【0008】ところで、芳香族ポリイミドは、耐熱性、耐薬品性に優れているものの、高温酸性条件下ではイミド結合、アミド結合の開裂が起こり、分子量の低下、性能劣化を引き起こすため、その性能を補うために高温耐水性を有するエーテル結合をもつ芳香族ポリスルホンと混合することが好ましい。但し、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンの混合は極めて困難であるため、本発明者等により先に提案された特願平2-61516号明細書に記載の超音波照射法により両者を均一に細かく分散させ混合させることが好ましい。

【0009】しかしながら、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンとを超音波照射法により均一に混合した樹脂組成物を、このままでコーティング材として用いても、芳香族ポリスルホンの接着強度が低いため、十分に機能しない。それを補うために、従来から接着剤として広く用いられているエポキシ樹脂、中でも特に耐熱性又はその指標となるT<sub>g</sub>が高い芳香族系エポキシ樹脂を混合することが考えられる。

【0010】エポキシ樹脂は、一般には、イミダゾール等の硬化剤を添加して結合を生じさせ、高分子化させる

手法が採用される。一方、イミダゾールは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸からの閉環反応を低温で起こす触媒になることが報告されている（特開昭59-223725号公報参照）。さらに、イミダゾールは、それ自身が防食機能を有することも知られており、これを添加することにより、耐食コーティング材としての性能をさらに高めることができる。

【0011】本発明は、以上の諸点を考慮し、耐熱性、耐食性、接着性、機械強度等に優れたコーティング樹脂組成物とその製造法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、有機溶媒中で、芳香族ポリイミドの前駆体である芳香族ポリアミド酸と、芳香族ポリスルホンとが緊密に混合された状態に、エポキシ樹脂及びその硬化剤であるイミダゾール系化合物を混合することにより、耐熱性、耐食性、接着性、機械強度等に優れ、従ってコーティング材として優れた樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

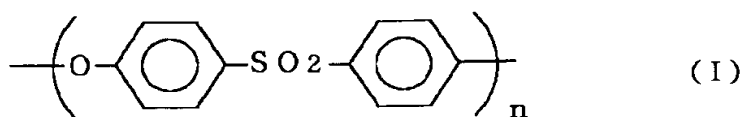
【0013】すなわち、本発明のコーティング樹脂組成物は、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホン、エポキシ樹脂及びその硬化剤を含む混合物であって、芳香族ポリスルホン約10～70重量%に、芳香族ポリイミド約30～90重量%が緊密に混合された樹脂組成物に、エポキシ樹脂約10～50wt%、好ましくは約20～30wt%、さらに、硬化剤としてのイミダゾール系化合物、好ましくは芳香核を持つイミダゾール系化合物を、エポキシ樹脂の重量に対し約5～30wt%、好ましくは約5～15wt%を添加してなることを特徴とする。

【0014】また、本発明のコーティング樹脂組成物の製造法は、有機溶媒中で、芳香族ポリイミドの前駆体である芳香族ポリアミド酸と芳香族ポリスルホンとが均一に分散された状態において、エポキシ樹脂と硬化剤としてのイミダゾール系化合物、好ましくは芳香核を持つイミダゾール系化合物を混合することを特徴とする。

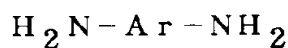
【0015】さらに、本発明のコーティング樹脂組成物の製造法は、有機溶媒中で、化4の一般式（I）で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリスルホンの存在下において、化5の一般式（II）で表される芳香族ジアミンと化6の一般式（III）で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物とを超音波を照射させながら反応させて得られる芳香族ポリイミドの前駆体である化7の一般式（IV）で表される芳香族ポリアミド酸に、エポキシ樹脂及びその硬化剤であるイミダゾール系化合物、好ましくは芳香核を持つイミダゾール系化合物を混合することを特徴とする。

【0016】

【化5】



【0017】



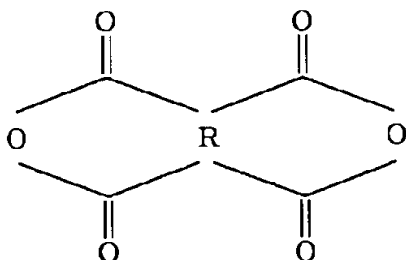
【化6】

(II)

(式中、Arは2価の芳香族基)

【0018】

【化7】

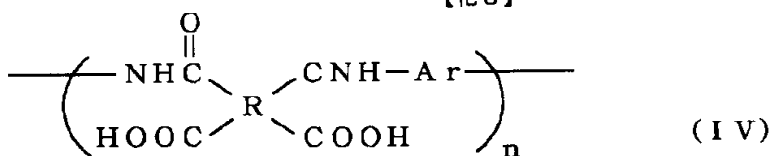


(III)

(式中、Rは単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基が直接もしくは架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれる4価の基である)

【0019】

【化8】

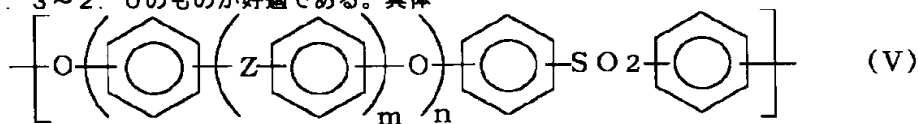


【0020】本発明で用いる一般式(I)で表される芳香族ポリスルホン、アリーレン単位がエーテル及びスルホン結合とともに無秩序又は秩序正しく位置するポリアリーレン化合物であり、固有粘度(0.5g/dl, ジメチルホルムアミド, 30℃)が約0.1~4.0、好ましくは約0.3~2.0のものが好適である。具体

的には、化8の一般式(V)で表され、更に具体的な繰返し単位の例として化9に示されるもの等を挙げることができる。

【0021】

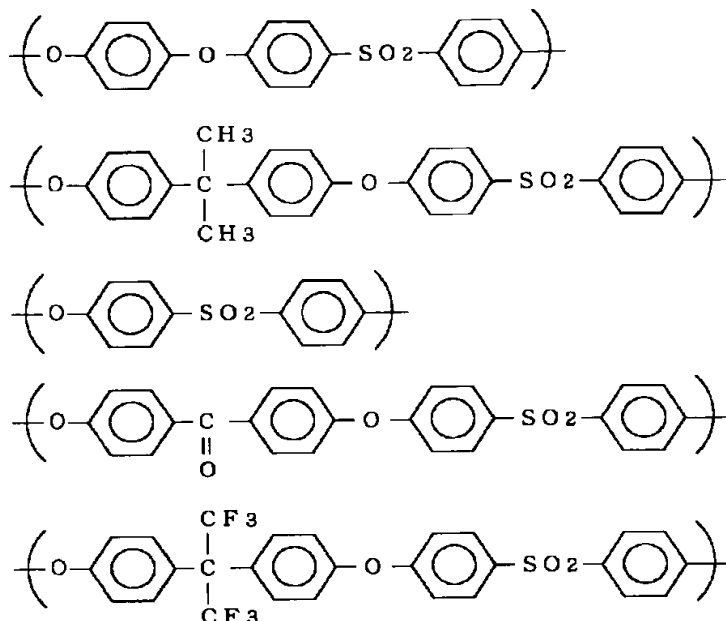
【化9】



(式中、Zは2価のアルキレン基もしくはカルボニル基、又は酸素原子であり、m及びnは0又は1である。)

【0022】

【化10】



【0023】また、本発明において用いられる芳香族ポリイミドの種々の良好な物性を損なわない範囲で用いることのできる一般式(ⅠⅠ)で表される芳香族ジアミンとしては、メタフェニレンジアミン、オルトフェニレンジアミン、アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、1, 1-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(4-ア-

ミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、1, 4-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル〕ベンゼン等が挙げられる。

【0024】更に、本発明において、上記のような芳香族ジアミンと反応させる一般式(ⅠⅠⅠ)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

【0025】また、本発明で用いるエポキシ樹脂としては、レゾルシノール、ハイドロキノ、ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソブタン、ビス(4-

ーヒドロキシフェニル)ー2, 2-ブタン、ビス(2-ジヒドロキシフェニル)メタン、フロログルシノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等のポリヒドロリックフェノールと、エピクロロヒドリン等のエピハロヒドリンとから得られるグリシジルポリエーテル等が挙げられる。

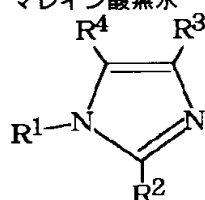
【0026】このようなエポキシ樹脂の硬化剤としては、アミン末端ポリアミド、メルカプタン、三フッ化ホウ素、モノエチルアミンの他、芳香族アミンとして、メタフェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアミン、p-アミノフェニルスルホン、ベンジルジメチルジアミン、酸無水物としてヘキサヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、ピロメリット酸無水物、マレイン酸無水

物、トリメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、イミダゾール系化合物等が使用できる。

【0027】但し、本発明においては、後述するように芳香族ポリアミド酸から芳香族ポリイミドへの環化反応の際の触媒としても機能し、さらに成膜後には防食剤としても機能するために、イミダゾール系化合物、特に芳香核を持つイミダゾール系化合物を使用する。このイミダゾール系化合物としては、化10の一般式(VI)又は化11の一般式(VII)で表されるイミダゾール類が好適に使用される。

【0028】

【化11】

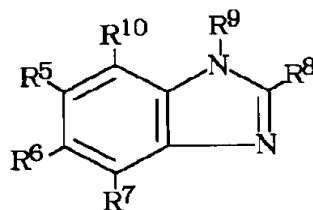


(VI)

(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、シクロアルキル基又はアラルキル基を示す。但し、シクロアルキル基及びアラルキル基の水素原子の1個以上がハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

【0029】

【化12】



(VII)

(式中R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、シクロアルキル基又はアラルキル基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、シクロアルキル基又はアラルキル基を示す。但し、R<sup>5</sup>~R<sup>10</sup>のシクロアルキル基及びアラルキル基の水素原子の1個以上がハロゲン原子又はアルコキシ基で置換されていてもよい。)

【0030】その代表例としては、N-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、N-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、

2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、

ール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール、ベンズイミダゾール、4, 5, 6, 7-テトラクロロベンズイミダゾール、5-メチルベンズイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾール、6-ベンジルベンズイミダゾール等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、これらのイミダゾールは、単独で、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0031】以上の芳香族ポリスルホン、芳香族ポリイミド、エポキシ樹脂及びその硬化剤、また該芳香族ポリイミドの前駆体である芳香族ポリアミド酸、該ポリアミド酸の原料である芳香族ジアミン及び芳香族テトラカルボン酸二無水物のいずれをも溶解する有機溶媒としては、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、フェノール系溶媒等が使用され、具体的には、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール、アニソール、p-クロロフェノール、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独でも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0032】本発明のコーティング樹脂組成物は、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンとが緊密に混合された状態において、エポキシ樹脂とその硬化剤を配合したものである。このコーティング樹脂組成物においては、その有機溶剤溶液を、金属表面上に塗布するのみで、従来の汎用樹脂を使ったコーティング材よりも、高温で利用できるのみならず、各種の有機溶媒に溶け難い膜を形成する。

【0033】このとき、芳香族ポリイミド30~90wt%と芳香族ポリスルホン10~70wt%の混合物の重量に対し、エポキシ樹脂を10~50wt%、好ましくは20~30wt%、さらにエポキシ樹脂に対しイミダゾール系化合物、好ましくは、芳香核を持つイミダゾール系化合物を5~30wt%、好ましくは5~15wt%混合するのは、上記の作用を効果的に得るためである。すなわち、芳香族ポリイミド、芳香族ポリスルホン、エポキシ樹脂、イミダゾール化合物の配合割合が上記を満たさない場合は、高温耐食性を有する膜を金属表面上で形成することができないばかりか、腐食試験により膜の劣化、剝離、分解が起こり易くなる。

【0034】そして、本発明のコーティング樹脂組成物におけるエポキシ樹脂は、金属表面との密着を良好にする作用の外に、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンが均一に分散した状態を保持する作用をもなす。同時に、エポキシ樹脂の硬化剤としてのイミダゾール系化合物、特に芳香核を持つイミダゾール系化合物は、後述するように芳香族ポリアミド酸から芳香族ポリイミドへの環化反応の触媒としての作用をもなし、さらに防食剤としての作用をもなす。但し、過剰なイミダゾール系化合物の添加は、本発明のコーティング樹脂組成物の成膜性を損なう恐れもあるため、先の添加量が適している。

【0035】本発明のコーティング樹脂組成物の製造法は、前述の有機溶媒中に、芳香族ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸と芳香族ポリスルホンが緊密に混合（例えば、走査型電子顕微鏡で直径約10μm以下の島状芳香族ポリスルホンが均一に分散するまで混合）されている状態で、エポキシ樹脂とその硬化剤を添加するものである。

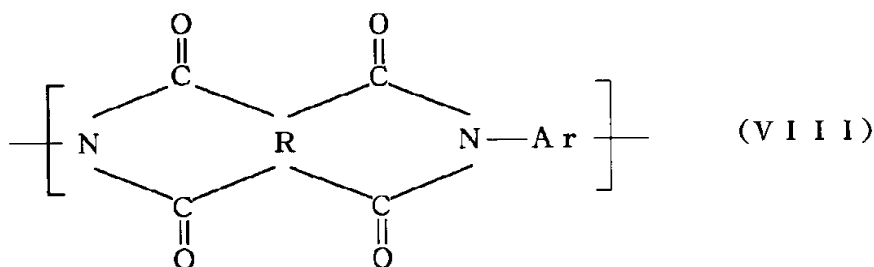
【0036】すなわち、先の一般式(I)の繰返し単位を有する芳香族ポリスルホンと、芳香族ポリイミドの前駆体である一般式(IV)の芳香族ポリアミド酸を、有機溶媒に溶解し、この溶液を約-30℃から約80℃、好ましくは約-20℃から約30℃の温度に保持する。ここに、エポキシ樹脂を、芳香族ポリスルホンと芳香族ポリアミド酸の重量に対し約10~50wt%、好ましくは約20~30wt%添加し、約30分から約24時間、上記の温度範囲で混合操作を行い、さらにエポキシ樹脂の硬化剤であるイミダゾール系化合物、好ましくは芳香核を有するイミダゾール系化合物を、エポキシ樹脂の重量に対し約5~30wt%、好ましくは約5~15wt%添加し、約10分から約3時間、上記の温度範囲で混合すればよい。

【0037】このとき、約-30℃未満では、溶解物が凝固する可能性があり、約80℃を越えると、エポキシ樹脂が熱及び硬化剤により架橋反応が促進されて、急激な粘度上昇が起こり、塗布が困難になる。

【0038】以上により得られる樹脂溶液を、例えば、金属板に塗布し、そのままの状態約1~24時間、約100~300℃、好ましくは約120~200℃で加熱することにより、繰返し単位が含まれる均一な樹脂組成物が得られる。この際の高温処理は、芳香族ポリアミド酸の閉環による化12に示す一般式(VIII)で表される芳香族ポリイミド形成と、配合したエポキシ樹脂の硬化剤による架橋反応とを促進し、3次元的な高分子を形成させることを主な目的としている。

【0039】

【化13】



【0040】このとき、芳香族ポリアミド酸又は芳香族ポリイミドの極性部分は、エポキシ樹脂の硬化剤の役目をも果たす。また、イミダゾール系化合物のうち、芳香核を持つイミダゾール系化合物は、特に芳香族ポリアミド酸から芳香族ポリイミドへの閉環反応における触媒機能をも果たす。

【0041】このように、本発明の製造法では、有機溶媒中で芳香族ポリイミドの前駆体の芳香族ポリアミド酸と芳香族ポリスルホンが緊密に混合している状態のものに、エポキシ樹脂とその硬化剤であるイミダゾール系化合物を混合することにより、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンの相分離を押さえ、エポキシ樹脂の架橋により均一なコーティング樹脂組成物を提供するのである。例えば、上記のように、例えば、混合物溶液を塗布した金属板を加熱すると、溶媒の除去に伴い、芳香族ポリアミド酸が閉環して芳香族ポリイミドとなると共に、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンに混合された状態でのエポキシ樹脂が硬化剤により架橋されて高分子量化して行き、各ポリマーが均一に混合されたコーティング樹脂組成物となると同時に該組成物によるコーティング膜が形成されるのである。

【0042】このとき、前述したように、エポキシ樹脂が、金属表面との密着性に寄与すると共に、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンとの均一な分散状態の保持に寄与し、かつイミダゾール系化合物が、エポキシ樹脂の硬化剤と芳香族ポリアミド酸から芳香族ポリイミドへの環化反応に際しての触媒的な機能を発揮するのである。

【0043】さらに、本発明の製造法は、前述のように通常の化学ブレンド法でも行うことができるが、芳香族ポリイミドの前駆体である芳香族ポリアミド酸を、上記した芳香族ポリスルホンの存在下で、一般式(II)で表される芳香族ジアミンと一般式(III)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物を、超音波を照射させながら反応させて得、その後、エポキシ樹脂と硬化剤とを混合してコーティング樹脂組成物を得るものを含む。

【0044】すなわち、特願平2-61516号明細書に記載の方法に沿って、まず、芳香族ポリスルホンと芳香族ジアミンを有機溶媒に溶解し、約-30℃から約100℃、好ましくは約-20℃から約50℃に保持し、周波数約20KHz～3MHz、好ましくは約30～5

00KHzの条件で超音波を照射しつつ芳香族テトラカルボン酸二無水物を注入し、約1～24時間反応させて、芳香族ポリスルホンと緊密に混合された状態で芳香族ポリアミド酸を生成する。なお、超音波は、有機溶媒に芳香族ポリスルホンと芳香族ジアミンを溶解させるときから連続して照射することも可能である。超音波の周波数は、約20KHz未満では均一に混合している分子を破壊する可能性があり、約3MHzを超えると混合効果が少なくなってしまう。

【0045】次いで、ここにエポキシ樹脂と硬化剤とを添加し、前述のように、約-30℃から約80℃、好ましくは約-20℃から約30℃で混合する。このようにすれば、芳香族ポリスルホンと芳香族ポリアミド酸延いては芳香族ポリイミドとがより緊密に混合した状態のコーティング樹脂組成物を得ることができる。

【0046】なお、エポキシ樹脂添加前の温度条件の上限を、添加後の温度条件の上限より高く設定できるのは、前述のようなエポキシ樹脂の架橋反応の促進による急激な粘度上昇という不都合がないからである。

【0047】以上のように、本発明の製造法においては、緊密な混合が極めて困難であるといわれている芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンとを、該芳香族ポリイミドの前駆体である芳香族ポリアミド酸、あるいは該芳香族ポリアミド酸の原料である芳香族ジアミン及び芳香族テトラカルボン酸二無水物を介して緊密に混合し、この状態において、エポキシ樹脂とその硬化剤を配合することにより、芳香族ポリイミドと芳香族ポリスルホンの相分離を押さえ、エポキシ樹脂の架橋反応により均一なコーティング樹脂組成物が提供される。

【0048】

【実施例】以下のようにして調製したコーティング樹脂組成物につき、蒸留塔内部の腐蝕環境のシミュレートを前提に、以下のようにして200℃の高温領域での劣化試験を数ヶ月にわたり行った。

【0049】まず、表1に示す割合となるように、通常の化学ブレンド法及び超音波照射法によりコーティング樹脂組成物を調製した。すなわち、実施例1及び実施例2では、0℃、N<sub>2</sub>雰囲気下において均一分散混合させた芳香族ポリアミド酸と芳香族ポリスルホンの樹脂組成物に、エポキシ樹脂を添加して30分～24時間攪拌し、硬化剤を加えて再度攪拌して調製し（化学ブレンド法）、実施例3～実施例6では、0℃、N<sub>2</sub>雰囲気下、



40KHzの発信能力を持つ超音波反応槽中で、超音波を照射した以外は実施例1及び実施例2と同様にしてコーティング樹脂組成物を調製した（超音波照射法）。また、比較のために、表2に示す成分割合で上記と同様の超音波照射条件下でコーティング樹脂組成物を調製し

た。表2は、硬化剤が存在しないときの例を示すものである。さらに、比較のために、表3に示す各成分割合で溶液ブレンド法によりコーティング樹脂を調製した。

【0050】

【表1】

実施例	成分名	配合量 (g)
1	芳香族ポリアミド酸*1	1.21
	芳香族ポリスルホン*2	0.52
	エポキシ樹脂*3	0.46
	硬化剤*4	0.05
2	芳香族ポリアミド酸*1	1.19
	芳香族ポリスルホン*2	0.51
	エポキシ樹脂*3	1.66
	硬化剤*4	0.19
3	芳香族ポリアミド酸*1	1.40
	芳香族ポリスルホン*2	0.19
	エポキシ樹脂*3	0.44
	硬化剤*4	0.05
4	芳香族ポリアミド酸*1	1.50
	芳香族ポリスルホン*2	0.21
	エポキシ樹脂*3	1.69
	硬化剤*4	0.19
5	芳香族ポリアミド酸*1	1.29
	芳香族ポリスルホン*2	0.54
	エポキシ樹脂*3	0.45
	硬化剤*4	0.05
6	芳香族ポリアミド酸*1	1.15
	芳香族ポリスルホン*2	0.49
	エポキシ樹脂*3	1.63
	硬化剤*4	0.19

【0051】

【表2】

比較例	成分名	配合量 (g)
1	芳香族ポリアミド酸*1	1.66
	芳香族ポリスルホン*2	0.23
	エポキシ樹脂*3	0.49
2	芳香族ポリアミド酸*1	1.82
	芳香族ポリスルホン*2	0.25
	エポキシ樹脂*3	2.08
3	芳香族ポリアミド酸*1	1.12
	芳香族ポリスルホン*2	0.48
	エポキシ樹脂*3	0.48
4	芳香族ポリアミド酸*1	1.07
	芳香族ポリスルホン*2	0.45
	エポキシ樹脂*3	1.53

【0052】

【表3】

比較例	成分名	配合量 (g)
5	エポキシ樹脂*3	2.50
	硬化剤*4	0.30
6	芳香族ポリアミド酸*1	—
7	芳香族ポリスルホン2	2.65
	エポキシ樹脂*3	0.69
	硬化剤*4	0.09
8	芳香族ポリスルホン*2	2.32
	エポキシ樹脂*3	2.35
	硬化剤*4	0.28
9	芳香族ポリアミド酸*1	1.58
	エポキシ樹脂*3	0.41
	硬化剤*4	0.05
10	芳香族ポリアミド酸*1	2.12
	エポキシ樹脂*3	2.12
	硬化剤*4	0.25

【0053】表1～表3中、

\*1: BTDA (4, 4'-ベンゾフェノンテトラカル

ボン酸二無水物) とODA (4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル) からなるポリアミド酸、

\*2: 芳香族ポリエーテルスルホン (英国ICI社製商品名“5003P”を使用)、

\*3: 油化シェルエポキシ社製商品名“エピコート828”を使用

\*4: ベンズイミダゾール (油化シェルエポキシ社製商品名“IBMI-12”を使用)

を意味する。

【0054】次いで、表1及び表2に示した各コーティング樹脂組成物を金属 (炭素鋼) 片 [S50C (組成: C: 0.52%, Si: 0.22%, Mn: 0.67%, P: 0.018%, S: 0.009%, Cu: 0.14%, Cr: 0.15%, Ni: 0.006%)、寸法: 50×50×3mm] に刷毛塗りで塗布した後、減圧加熱乾燥機で減圧後、徐々に温度を上げて行き200℃×3hの加熱処理を行い、減圧のまま室温まで自然冷却し、厚さ約100μmのコーティング膜を有する試料を得た。

【0055】これらの試料を、図1に示す腐食試験装置により、次の要領で腐食試験を行い、各試料の耐腐食性を評価した。なお、この試験装置は、空気又は窒素気流中で、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、HClの各腐食性ガスを単独又は混合して流すことができ、ガス濃度はppmオーダーで制御できる特徴を有しており、蒸留塔内部等の各種のプラントの腐食環境をシミュレートできると共に、250℃までの高温領域での材料の加速劣化試験をも行うことができる。

【0056】上記の試料をチタン製の金具 (図示省略) に取り付け、図1の腐食試験室1内に設けられているガラス製の台 (図示省略) に吊り下げた。なお、1つの台に6~8個の試料を吊り下げることができ、この台が3つ設けられている。次に、腐食試験室1内にガス供給ポンプPN<sub>2</sub>を作動させてN<sub>2</sub>ガスを流し、加湿槽2の温

度を90℃にして、該室1内を加湿N<sub>2</sub>ガス雰囲気とする。

【0057】そして、ガス混合槽3の温度を69.4℃に各々設定し、ガス供給ポンプPH<sub>2</sub>S、PHCl、PNH<sub>3</sub>を作動させて、H<sub>2</sub>S、HCl、NH<sub>3</sub> (各ガス濃度200ppm) を該混合槽3に供給して混合し、腐食試験室1内に流した。この混合ガスからなる腐食性ガスを流し始めてから3時間後に、腐食試験室1内温度を200℃に昇温した。なお、腐食試験室1内の全体ガス流量 (排ガス洗浄槽41、42を介して排気される排気ガスの容量) は200リットル/hとした。

【0058】この状態で、ガス供給ポンプPH<sub>2</sub>S、PHCl、PNH<sub>3</sub>の運転を試験期間 (2か月間) 中続けた。試験終了後、これらのポンプPH<sub>2</sub>S、PHCl、PNH<sub>3</sub>の運転を停止し、腐食試験室1内温度を100℃まで降下させた。窒素は加湿槽2を経ないで直接腐食試験室1に流し続けた。他の部分はOFFとし、腐食試験室1内温度が室温になるまで自然冷却した。

【0059】腐食試験室1から取り出した試料につき、コーティング表面の劣化を定量化するために、表面性評価試験器 [新東科学 (株) 製型式HEIDON-14D] による引掻抵抗を測定した。なお、この試験器は、試料を測定台に固定させ、その上に引掻針を載置し、該引掻針の上部に付いている分銅皿に重りを乗せ、測定運転をスタートさせると、測定台が移動するようになっており、試験 (引掻) 荷重に対する抵抗値は、塗膜の硬さや接着強度、さらに金属表面の粗さと関係しているため、コーティング材料と金属面との両者の劣化の指標として用いられる。測定条件は、表4の通りとした。測定結果は、表5~表7及び図2~図6に示した。

【0060】

【表4】

引掻針:	R; 0.05mm (サファイア製)
引掻速度:	50mm/min
引掻荷重:	200g, 100g, 50g
データ取り込み時間:	5ms

【0061】なお、図2は実施例3の、図3は比較例6の、図4は比較例8の、図5は比較例10の結果であり、図6は後述するコーティングなしの場合の結果である。また、図2~6において、縦軸が抵抗値 [スケール: 400 (200g荷重の時スケールは400)] で、横軸が時間 [スケール: 10sec.] であり、(A) が腐食試験前の、(B) が腐食試験後の結果である。

【0062】図2~6から明らかなように、腐食試験後のコーティング表面には波形の周期的変動が観察され、コーティング膜の劣化が確認された。また、この周期的

変動の振幅 (ΔF) とコーティング膜の劣化との間には相関が認められ、ΔFの小さなもの程コーティング膜 (コーティング樹脂組成物) の劣化が少なかった。

【0063】さらに、図2~6から明らかなように、2成分系の樹脂組成物 [芳香族ポリアミド酸/エポキシ樹脂 (硬化剤含む)] によるコーティング膜 (図5の比較例10) と3成分系の樹脂組成物 [芳香族ポリエーテルスルホン/芳香族ポリイミド/エポキシ樹脂 (硬化剤含む)] によるコーティング膜 (図2の実施例3) は、試験後も膜の劣化は認められなかったため、性能的には大差がない。しかしながら、前者は施工時に300℃近い

高温を要するのに対し、後者は200℃処理で十分ということを考え合わせると、本発明の3成分系の方が優れていると言える。

【0064】

【表5】

実施例	引掻荷重 (g)	平均抵抗値 (gf)	試験前 ( $\Delta F1$ )	試験後 ( $\Delta F2$ )
1	200	110	34	85
	100	34	13	125
	50	11	8	27
2	200	147	41	129
	100	58	50	96
	50	25	18	7
3	200	85	21	10
	100	30	19	20
	50	19	12	12
4	200	151	118	81
	100	33	23	22
	50	25	12	14
5	200	134	22	41
	100	82	22	30
	50	30	22	8
6	200	92	26	20
	100	30	16	52
	50	11	13	17

【0065】

【表6】

比較例	引掻荷重 (g)	平均抵抗値 (gf)	試験前 ( $\Delta F1$ )	試験後 ( $\Delta F2$ )
1	200	103	34	30
	100	50	24	26
	50	18	12	22
2	200	80	140	44
	100	63	53	10
	50	29	17	14
3	200	80	170	89
	100	45	120	50
	50	27	19	12
4	200	83	56	111
	100	59	27	23
	50	22	12	11

【0066】

【表7】

比較例	引掻荷重 (g)	平均抵抗値 (gf)	試験前 ( $\Delta F1$ )	試験後 ( $\Delta F2$ )
5	200	68	31	測定不可
	100	24	16	同上
	50	6	17	同上
6	200	89	18	36
	100	32	12	21
	50	24	22	20
7	200	77	21	54
	100	26	11	20
	50	19	17	28
8	200	91	14	105
	100	38	10	32
	50	15	8	23
9	200	94	20	238
	100	33	11	119
	50	15	12	28
10	200	83	20	25
	100	30	14	28
	50	19	11	19

【0067】表5～表7によれば、実施例3の試料が最も優れていることが読み取れる。

【0068】また、上記のコーティング樹脂組成物によるコーティングを施さない場合の金属（炭素鋼）の腐食レベルを把握するために、上記の実施例、参考例及び比較例の各試料の腐食試験を行う際に、コーティングを施さない炭素鋼をも、チタン製の金具に取り付けて図1の腐食試験室1内のガラス製の台に吊り下げ、腐食試験を行なったところ、1ヵ月後に2～3%の重量減少があり、著しく腐食されることが分かった。また、腐食試験後の炭素鋼の表面の劣化を、上記の実施例、参考例及び比較例と同様に、表面性評価試験器〔新東科学（株）製型式HEIDON-14D〕による引掻抵抗を測定して定量化した。この結果を、図6に示した。

【0069】さらに、比較例1にあるように市販のエポキシ系コーティング材を使用した試料についても、同様にして腐食試験を行ったが、コーティングを施さない炭素鋼と同様の結果となり、全く機能しないことが分かつた。

た。

【0070】なお、実施例3の試料につき、上記の腐食試験の前と後の赤外線吸収スペクトルを測定し、この結果を図7に示した。図7から明らかなように、実施例3のコーティング樹脂組成物は、腐食試験後においても、C=OやC-O等の特有のピークが残っており、腐食試験により変質しないことが分かる。

【0071】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、従来から緊密な混合が極めて困難であるとされていた、芳香族ポリスルホンと芳香族ポリイミドとの緊密な混合が実現できたことにより、この緊密な混合体にエポキシ樹脂を特定の硬化剤と共に配合すれば、従来のコーティング材では十分な防食効果を得ることができなかった高温腐食環境下においても、充分実用できるコーティング材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の効果を立証するための腐食試験に使用

した腐食試験装置を示す概略図である。

【図2】本発明のコーティング樹脂組成物（実施例3）をコーティングした金属片の腐食試験前後における表面性評価試験結果を示す図で、（A）が試験前、（B）が試験後の結果である。

【図3】比較のためのコーティング樹脂組成物（比較例6）をコーティングした金属片の腐食試験前後における表面性評価試験結果を示す図で、（A）が試験前、（B）が試験後の結果である。

【図4】比較のためのコーティング樹脂組成物（比較例8）をコーティングした金属片の腐食試験前後における表面性評価試験結果を示す図で、（A）が試験前、（B）が試験後の結果である。

【図5】比較のためのコーティング樹脂組成物（比較例10）をコーティングした金属片の腐食試験前後における表面性評価試験結果を示す図で、（A）が試験前、

（B）が試験後の結果である。

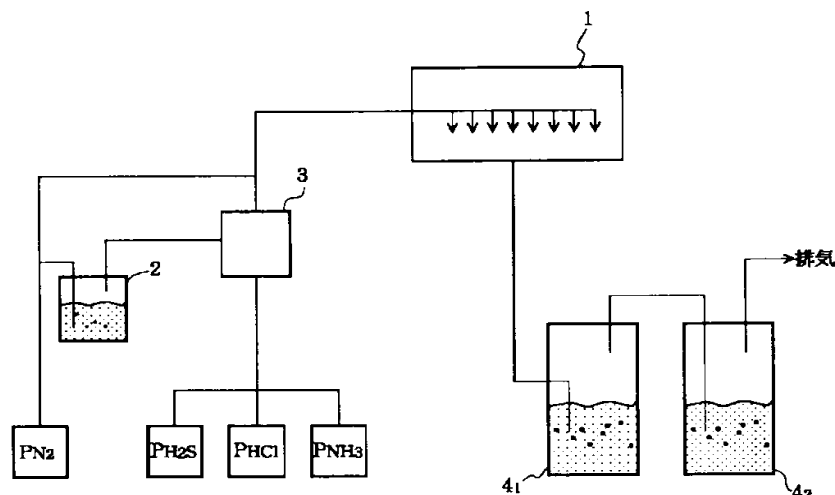
【図6】コーティングを施さない金属片の腐食試験前後における表面性評価試験結果を示す図で、（A）が試験前、（B）が試験後の結果である。

【図7】本発明のコーティング樹脂組成物（実施例3）をコーティングした金属片の腐食試験前後における赤外線吸収スペクトルを示す図で、（A）が試験前、（B）が試験後のスペクトルである。

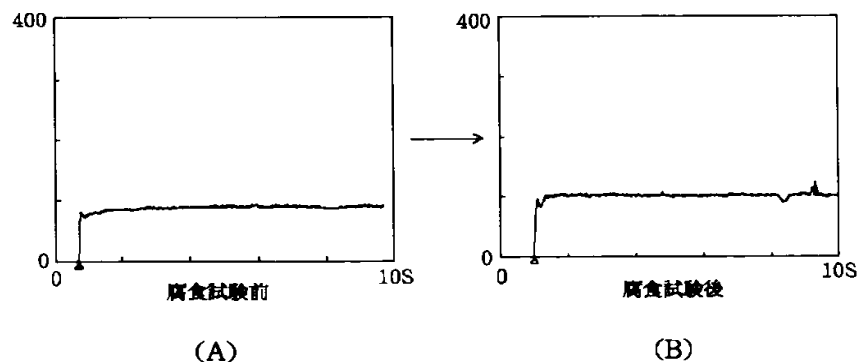
【符号の説明】

- |   |         |
|---|---------|
| 1   | 腐食試験室   |
| 2   | 加湿槽     |
| 3   | ガス混合槽   |
| 41, 42  | ガス浄化槽   |
| PN <sub>2</sub> , PH <sub>2</sub> S, PHCl, PNH <sub>3</sub> | ガス供給ポンプ |

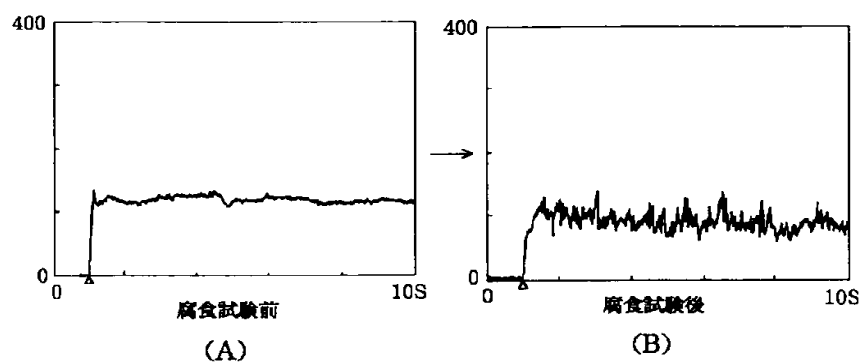
【図1】



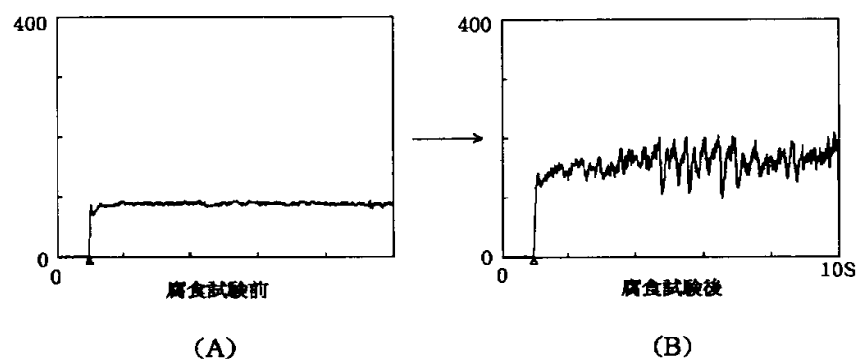
【図2】



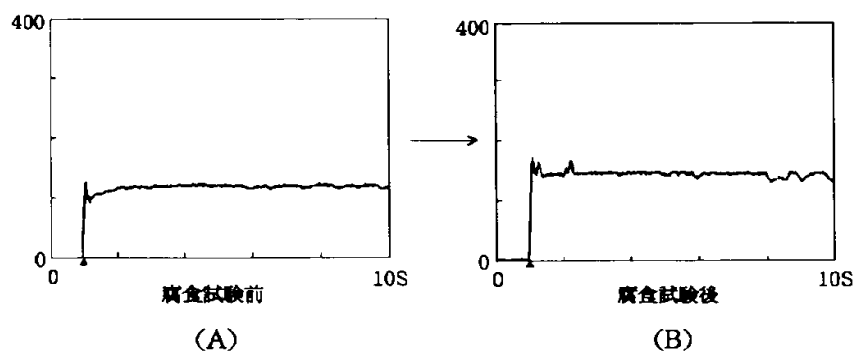
【図3】



【図4】



【図5】





The figure displays two infrared spectra, labeled (A) and (B), plotted as transmittance (%T) versus wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ). The x-axis ranges from 1800 to 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Spectrum (A), titled '(A) 試験前' (Before test), shows characteristic absorption bands for polyimide, including a sharp peak at approximately 1780  $\text{cm}^{-1}$  labeled 'C=O' and a broad absorption region around 1720  $\text{cm}^{-1}$ . A chemical structure of a sulfonate group,  $\text{O}_2\text{S}-$ , is shown with an arrow pointing to a peak at approximately 1150  $\text{cm}^{-1}$  labeled 'C-O'. Spectrum (B), titled '(B) 試験後' (After test), shows the same spectral region after thermal treatment. The peaks are broader and less distinct compared to spectrum (A), indicating a change in the polymer structure, such as degradation or cross-linking.

(51) Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

8830-4 J  
7167-4 J

F I

### 技術表示箇所

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-214291

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

C09D163/00  
C08G 59/40  
C08G 73/10  
C08L 63/00  
C09D163/00  
C09D179/08  
C09D181/06

(21)Application number : 04-042226

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA  
CENTER  
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1992

(72)Inventor : TANAKA YUJI  
IWAFUNE KIYOTOSHI

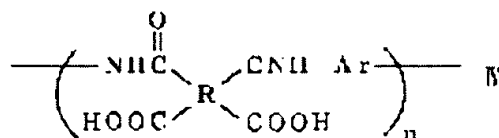
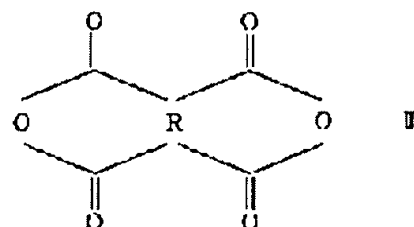
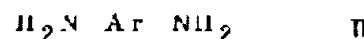
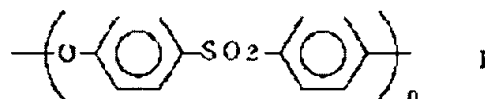
## (54) COATING RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in heat resistance, corrosion resistance, adhesiveness, etc., by compatibly mixing an aromatic polyimide with an aromatic polysulfone to give a resin composition and mixing this composition with an epoxy resin and a specified compound.

CONSTITUTION: 90-30wt.% aromatic polyimide is compatibly mixed with 10-70wt.% aromatic polysulfone to give a resin composition, which is mixed with 10-50wt.% epoxy resin and then with an imidazole compound (e.g. benzimidazole) in an amount of 5-30wt.% based on the weight of the epoxy resin to give the title composition. It is obtained preferably by

subjecting an aromatic diamine of formula II (wherein Ar is a divalent aromatic group) and an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride of formula III [wherein R is a tetravalent group selected from monocyclic and (non)condensed polycyclic aromatic groups] to ultrasonic waves to react in an organic solvent in the presence of an



aromatic polysulfone having repeating units of formula I to give an aromatic polyimide precursor of formula IV, and mixing the precursor with an epoxy resin and an imidazole compound.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office